

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009498824

WPI Acc No: 1993-192360/199324

XRAM Acc No: C93-085909

XRPX Acc No: N93-147361

**Electrophotographic toner contg. fine particles of silica - also contains fine particles of larger dia. than silica adhered to toner surface**

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5119518	A	19930518	JP 91277947	A	19911024	199324 B
JP 2893147	B2	19990517	JP 91277947	A	19911024	199925

Priority Applications (No Type Date): JP 91277947 A 19911024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5119518	A		8	G03G-009/08	
JP 2893147	B2		7	G03G-009/08	Previous Publ. patent JP 5119518

Abstract (Basic): JP 5119518 A

Electrophotographic toner contains (A) fine particles of silica and (B) particles which have larger average primary particle dia. (R) than (A), on the surface. The ratio of the average dia., r, of the agglomerate adhered on the surface of the toner to R is 1:1-1/10.

USE/ADVANTAGE - Useful for electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. toner stably provides images of high quality even on increased copy sheets without releasing or burying external additives. The toner corresponds to recycling mechanism of toner.

In an example, 100 pts.wt. polyester resin, 10 pts.wt. carbon black and 4 pts.wt. low-mol.wt. polypropylene were mixed and kneaded at 130 deg.C. The kneaded mixt. was cooled, ground by a cutter mill, ground by a flash grinder and finally classified to obtain toner, 72 g, was mixed with spherical ferrite whose surface was coated with styrene-methylmethacrylate copolymer, as carrier to obtain two-components type developing agent. The toner was mixed with 1.0 pts.wt. fine particles of titanium having average primary particle dia. of 120 nm for 3 min. and then 1.0 pts.wt. fine particles of silica for 3 min. The r of the silica was adjusted to 50 nm. The developing agent obtd. provided 50,000 copyings having sharp images of high density without fogging and spotting.

Dwg.0/6

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; CONTAIN; FINE; PARTICLE; SILICA; CONTAIN; FINE; PARTICLE; LARGER; DIAMETER; SILICA; ADHERE; TONER; SURFACE  
Derwent Class: A89; G08; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; T04-G04

Plasdoc Codes (KS): 0218 0231 0248 0252 0306 0502 0537 1288 2326 2332 2368  
2542 2585 2729 2808 2814 3013

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 039 04- 040 041 046 050 055 056 074 077 081 082 143 27& 368  
369 386 392 393 394 445 477 479 575 583 589 658 659 688 720 725



(19) 日本国 特許 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2893147号

(45) 発行日 平成11年(1999) 5月17日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月 5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

3 7 5

3 7 2

3 7 4

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-277847  
(22) 出願日 平成3年(1991)10月24日  
(65) 公開番号 特開平5-119518  
(43) 公開日 平成5年(1993)5月18日  
審査請求日 平成9年(1997)9月22日

(73) 特許権者 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72) 発明者 田村 希志臣  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内  
(72) 発明者 内田 雅文  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内  
(72) 発明者 河野 誠式  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

審査官 井上 彌一

(56) 参考文献 特開 平2-284152 (J P, A)  
特開 昭60-115945 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ微粒子(A)と、それよりも大きな平均一次粒径をもつ粒子(B)とを、表面に添加したトナーにおいて、シリカ微粒子(A)のトナー表面付着凝集体平均径 $r$ と、微粒子(B)の平均一次粒径 $R$ の比を、 $1:1 \sim 1:10$ にならしめたトナー。

【請求項2】 シリカ微粒子(A)と、それよりも大きな平均一次粒径をもつ無機粒子(C)とを、表面に添加したトナーにおいて、シリカ微粒子(A)のトナー表面付着凝集体平均径 $r$ と、無機粒子(C)の一次粒径 $R$ の比を  $1:1 \sim 1/10$  にならしめたトナー。

【請求項3】 シリカ微粒子(A)と、それよりも大きな平均一次粒径をもつ有機粒子(D)とを、表面に添加したトナーにおいて、シリカ微粒子(A)のトナー表面付着凝集体平均径 $r$ と、有機粒子(D)の一次粒径 $R$ の

2

比を  $1:1 \sim 1/10$  にならしめたトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法に用いられる静電荷像現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 静電荷像の現像は取扱いの便利性から殆ど乾式現像に移っているが、乾式現像剤としては磁力搬送性を備えかつ可視画像を形成できる磁性トナーを成分とする一成分系現像剤及び可視画像を形成する着色トナーと該トナーを保持搬送しかつ該トナーとの摩擦帯電に与る磁性キャリアとを成分とする二成分系現像剤があり、多色現像には色純度のよい二成分系が好ましい。

【0003】 このような現像剤には、現像性、定着性の面から多くの機能特性が要求され、例えばトナーの静電

的、熱的或は強度的な物性、化学性或は流動、ブロッキング、粒度分布等に関する粉体特性が問題とされ、これらを受けてトナー粒子の形状、材質更に形成方法、特性補完のための種々の添加剤が調合使用される。

【0004】また、繰返し、長期、連続現像の恒常性を保証するためには、現像剤中の構成粒子の消費選択性、変形、変質、感光体その他への汚染、損傷性がなく、クリーニング性が良好でなければならない。

【0005】一方、トナーに於いては、粒子の搬送性及帯電性のため、適当な流動性が必要であり、このためには小粒径の無機微粒子（平均粒径：約5～100nm）を添加する技術や、クリーニング性を付与するために平均粒子径が約0.5～5 $\mu$ m程度の無機微粒子を添加する方法（特開昭57-174866号、同60-136752号、同60-32060号）や平均粒子径が約0.05～5 $\mu$ mの有機微粒子を添加する方法（特開昭60-186854号、同60-186859号、同60-186864号、同60-186866号）が知られている。

【0006】前記無機、有機の微粒子を外添して含有させたトナーはコピー数の増加につれ、前記微粒子のトナー粒子への埋没が生じ、流動性低下、帯電性低下による画質低下の原因となっていた。

【0007】これらの支障の解決策としては：

（1）トナー表面にシリカが部分的に凝集した状態で付着させる（特開平2-289859号）。

【0008】（2）一次径100nm以下のシリカとチタニアを添加（特公平2-27664号）。

【0009】（3）一次径1～30nmのシリカと150nm～5 $\mu$ mの無機酸化物を添加（特公平2-45188号）。

【0010】等が提案されたが夫々に欠点があり、上記の順に従って述べると：

（1）現像器内などでトナーに加わる押圧力により、シリカ凝集体は一次径に分散され、埋没が発生する。

【0011】（2）2種の添加粒子の粒径が小さく、埋没防止できない。

【0012】（3）シリカと無機酸化物の粒径比が適切でなく、トナー流動性が不十分であったり、無機酸化物によりシリカを埋没させてしまう。

【0013】即ち前記流動化剤の無機、有機の微粒子に限らず、一般に微粒子外添剤の従来技術による外添処理では、コピー数の増加により外添剤がトナー表面に埋め込まれる（外添剤の埋没）現象が発生する。

【0014】外添剤の埋没が発生すると、外添剤により付与されていた流動性及帯電制御といった効果が消失してしまい、電子写真用トナーとして多くの不具合を生じることになる。

【0015】また、近時特に重要事項として環境保護の面から回収トナーの廃棄が問題視されている。この問題を解決するには、廃棄トナーをまったく生じないトナーリサイクル機構付きの複写機を使用することが好ましい。しかし、リサイクルトナーはストレスを受ける機会

が多くなるため、外添剤の埋没に起因する画質劣化の問題はより深刻であり、従来のトナーではリサイクルに耐えることができない

【0016】

【発明の目的】本発明の目的は、コピー数が増加しても外添剤の埋没が発生せず、コピー数が増加しても安定して高画質の得られるトナーを得ることである。

【0017】さらに、他の目的は、トナーリサイクル機構に対応した、高耐用性のトナーを得ることである。

【0018】

【発明の構成】前記本発明の目的は：トナー表面に付着させるシリカ微粒子（A）の凝集体と、該凝集体平均径 $r$ より大きな粒子（B）：具体的には無機粒子（C）又は有機粒子（D）の平均一次粒径 $R$ との比 $r/R$ を、1～1/10好ましくは1～1/6の範囲に整えた外添処理トナーによって解決される。

【0019】また、この状態を与える外添処理には、従来より公知の外添混合機を用いることができる。

【0020】粒子（B）具体的には（C）、（D）の種類は従来より公知のものを使用でき、目的とする電子写真用トナーに必要な特性を満足する材料を選択できるが、その平均粒径 $R$ は好ましくはトナー平均粒径の $R$ （T）の1/1000～1/10の範囲を、より好ましくは1/500～1/10の範囲をとるものがより良好な効果を与えることができる。

【0021】処理の手順は、たとえば粒子（B）夫々と十分に混合したトナーに、シリカ微粒子（A）を必要量添加し、その付着凝集体平均径 $r$ が必要な大きさの範囲になるような時間だけ混合処理を行う。しかし、分散性の良好な粒子を使用する場合は上記の手順にとらわれる必要はなく、付着凝集径の制御が容易に行える手順をとれば良い。

【0022】本発明に係る表面付着凝集体平均径 $r$ については、トナー表面のSEM写真を撮影し、その写真から画像処理により外添剤付着凝集体の輪郭を抽出して、凝集体径を求める。この操作を凝集体300個について行ない、その分布の50%径を付着凝集体平均径 $r$ とした。

【0023】従来の複写工程におけるコピー数の増加に伴うトナー性能低下の主原因は、トナーに添加したシリカ微粒子がトナー内部へ埋没していき、その機能を失うことにある。

【0024】このシリカ微粒子の埋没は、シリカ微粒子に直接押圧力が加わることにより生じる。そして、それは現像器内での現像剤の攪拌や穂立規制板部の通過などにより、またトナーリサイクル機構付きの複写機の場合は、それらに加えクリーニング部やリサイクルトナー搬送部などでも進行する。

【0025】このシリカ微粒子の埋没を防止するには、シリカ微粒子に直接加わる押圧力を低減させることが有効である。

10

20

30

40

50

【0026】具体的な対策としては、トナーとの接触面積が大きい粒径の副粒子を併用し、外添剤に加わる押圧力を分散させることである。

【0027】つまり、流動性付与効果の高いシリカ微粒子と、埋没防止効果の高い副粒子の併用である。

【0028】ただし、両者を単純に併用しただけでは、シリカ微粒子のみが選択的に埋没して流動性や帯電量が急激に低下したり、シリカ微粒子がまったく作用せず十分な流動性が得られなかったりして、安定して高画質が得られない。

【0029】鋭意検討の結果、シリカ微粒子の付着凝集体平均径に合せて副粒子の粒径を選択することが、副粒子だけでなくシリカ微粒子の埋没をも防止し、長時間の使用においても両粒径外添剤の効果を高レベルにバランス良く保つことを可能とし、その結果、高品位な出力画像が安定して得られる。

【0030】シリカ微粒子の付着凝集体平均径  $r$  [nm]

副粒子の一次粒径  $R$  [nm]: (副粒子(B):(C),(D)等)

$R > 10r$ : 副粒子に比べ、シリカ微粒子の作用力が小さく、十分な流動性が得られない。

【0031】 $R < r$ : 副粒子の効果が小さく、埋没を防止できない。したがって、従来と同様なトナー流動性や帯電特性の劣化が生じる。

【0032】 $r/R = 1/1 \sim 1/10$ の範囲ならば、外添剤の埋没を防止でき、高耐用性のトナーを得ることができる。

【0033】シリカ微粒子を樹脂微粒子の表面に添加させる方法としては、トナー粒子とシリカ微粒子とを、例えばタービュラミキサ、レーディゲミキサ、ヘンシェルミキサ等の混合機等に投入し攪拌する方法等が挙げられる。

【0034】攪拌の機械的エネルギーの大小によって付着径の程度が変化するが、この機械的エネルギーは、例えば攪拌羽根等の周速、攪拌時間、処理等の品質等によって調整することができる。

【0035】トナー粒子に対するシリカ微粒子の添加量は、トナー粒子の表面を均一に覆うことができる量であればよい。具体的には、シリカ微粒子の粒径や比重によっても異なるが、トナー粒子100重量部に対して0.1~5重量部が好ましく、特に0.5~2重量部が好ましい。例えばシリカ微粒子の添加量が過小のときは、トナー粒子の表面が不均一になり、帯電性が変化して目的の帯電量を得ることが困難となる場合がある。一方、シリカ微粒子の添加量が過大のときは、トナー粒子表面に対してシリカ微粒子の量が過多となり、遊離したシリカ微粒子が発生し、トナー粒子の適正な帯電性を変化させ、所定の帯電量を得ることが困難となる場合があり、さらに過剰のシリカ微粒子が感光体に付着してクリーニング不良を

発生する場合がある。

【0036】本発明に用いられる副粒子を構成する有機樹脂粒子としては、シリカ埋没防止と同時にクリーニング性および摩擦帯電性の観点から、平均粒径が0.05~1  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に0.1~0.5  $\mu\text{m}$ が好ましい。なお、樹脂粒子の平均粒径は、SEM観察によって求められる。

【0037】有機副粒子を構成する樹脂材料としては、特に限定されず種々の樹脂が用いられる。例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等からなるスチレン系樹脂、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等からなるアクリル系樹脂、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン系単量体と、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル系単量体との共重合体であるスチレン・アクリル系共重合体、ジメチルアミノメタクリレート、ジエチルアミノメタクリレート、ビニルピリジン等を含有する含窒素樹脂、テフロン、弗素ビニリデン等を含有する含弗素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂等が挙げられる。

【0038】以上の樹脂から構成される樹脂粒子を得るための手段としては、単量体を使用して乳化重合、懸濁重合等の重合反応によって合成する方法、樹脂自体を熱等によって熔融し噴霧し微粒子化する方法、水中などへ分散することによって所定の粒子サイズにする方法等が挙げられる。なお、重合法によって樹脂粒子を製造する場合には、帯電性を安定化するために、樹脂粒子表面に界面活性剤等が残留しないように、いわゆるソープフリー重合法が好適に使用されるが、懸濁安定剤を除去する方法でもよい。

【0039】副粒子を構成する無機粒子としては、シリカ埋没防止と同時にクリーニング性を高める観点から、平均粒径が1次平均粒径で0.05~1  $\mu\text{m}$ のものが好ましく、特に0.1~0.5  $\mu\text{m}$ のものが好ましい。なお、無機粒子の1次平均粒子は、走査型電子顕微鏡により観察して、画像解析により測定される個数平均粒径をいう。

【0040】無機粒子を構成する無機材料としては、各種無機酸化物、炭化物、窒化物、硼化物等が好適に用いられる。例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化錫、酸化テルル、酸化マンガ、酸化硼素、炭化珪素、炭化硼素、炭化チタン、窒化珪素、窒化チタン、窒化硼素等が挙げら

れる。

【0041】トナー粒子に対する副粒子の添加量は、研磨効果によるクリーニング性を高め、かつトナー粒子の摩擦帯電性を阻害しない観点から、トナー粒子に対して0.01〜5重量%が好ましく、特に0.1〜2重量%が好ましい。

【0042】また、混合を行う場合には、タービュラミキサー、ヘンシェルミキサー等を使用して混合することが好ましい。

【0043】副粒子は必要に応じて固着処理を行なってもよい。

【0044】トナー粒子は、結着樹脂と、着色剤と、必要に応じて用いられる荷電制御剤等のその他の添加剤とを含有してなり、その平均粒径は、通常、1〜30 $\mu$ mの範囲である。

【0045】トナー粒子自体の帯電極性は現像方式によって決定される。必要に応じて荷電制御剤も使用でき、荷電制御剤の種類、量、樹脂との組合せ等によってトナー粒子の帯電性を制御することができる。荷電制御剤としては例えばサリチル酸誘導体等が挙げられる。

【0046】その他の添加剤としては、低分子量ポリオレフィン等の定着性改良剤等が挙げられる。

【0047】また、磁性トナーを得る場合には、トナー粒子中に添加剤として磁性体粒子が含有される。かかる磁性体粒子としては、平均粒径が0.1〜2 $\mu$ mのフェライト、マグタイト等の粒子が用いられる。磁性体粒子の添加量は、トナー粒子の通常20〜70重量%となる範囲である。

【0048】本発明の現像剤は、従来公知の種々の現像方法と組合せて使用することができるが、具体的には、  
(1) 現像剤の磁気ブラシを例えば現像領域の間隙より層厚の大きい状態で現像剤搬送担体上に担持させ、この磁気ブラシを現像領域に搬入させて磁気ブラシにより潜像を摺擦しながら磁気ブラシ中のトナー粒子或いは粒子群を潜像に付着させて現像を行う接触型磁気ブラシ法、  
(2) 現像剤の磁気ブラシを例えば現像領域の間隙より層厚の小さな状態で現像剤搬送担体上に担持させ、この磁気ブラシを現像領域に搬入させると共に現像領域に例えば振動電界などを作用させてこれにより磁気ブラシ中のトナー粒子或いは粒子群を飛翔させながら当該トナー粒子或いは粒子群を潜像に付着させて現像を行う非接触磁気ブラシ法、(3) カスケード法、等の現像方法を採用して現像することができる。

【0049】現像スリーブ表面と感光体表面の間隙は、トナー層の層厚よりも大きくても小さくてもよい。さらに現像バイアスはDC成分のみでもよいが、ACバイアスを同時に印加してもよい。

【0050】

【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明する

【0051】まづ共通事項として基準トナー製造と現像剤について説明する。

【0052】：トナーの製造：

ポリエステル樹脂	100重量部
カーボンブラック	10重量部
低分子量ポリプロピレン	4重量部

上記材料をよく混合した後、130℃に設定した混練機で混練した。得られた混練物を冷却した後、カットミルにて粗粉碎し、さらに気流式碎機に微粉碎した。その後、風力分級機にて分級を行ない、体積平均径8.0 $\mu$ mのトナーを得た。

【0053】：現像剤の調製：トナー72gと、スチレン-メチルメタクリレート共重合体で球状フェライト表面をコートしたキャリア1728gを混合し、2成分現像剤とした。

【0054】実施例1

得られたトナーに対して、チタニア微粒子T1（平均一次粒径120nm）を1.0重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行なった。

【0055】その外添処理トナーに、さらにシリカ微粒子S1（平均一次粒径16nm）を1.0重量部加え、同様に高速攪拌型混合機にて3分間外添処理を行ない、シリカ微粒子S1の付着凝集体平均径を50nmに調節した。

【0056】このトナーからなる現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0057】また、5万コピー終了時点でリサイクルバンプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0058】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べてほとんど低下が見られなかった。

【0059】実施例2

チタニア微粒子T1の代りに、アルミナ微粒子A1（平均一次粒径210nm）を2.0重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0060】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0061】また、5万コピー終了時点でリサイクルバンプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0062】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べてほとんど低下が見られなかった。

【0063】実施例3

チタニア微粒子T1の代りに、チタニア微粒子T2（平均一

次粒径420nm)を2.0重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0064】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0065】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0066】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0067】実施例4

チタニア微粒子T4の代りに、アルミナ微粒子A1(平均一次粒径210nm)を2.0重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0068】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0069】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0070】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0071】実施例5

チタニア微粒子T1の代りに、ポリメチルメタクリレート(以下PMMAと表記)微粒子P1(平均一次粒径130nm)を0.8重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0072】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0073】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0074】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0075】実施例6

チタニア微粒子T1の代りに、ポリスチレン(以下PStと表記)微粒子P2(平均一次粒径200nm)を1.6重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0076】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0077】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0078】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0079】実施例7

チタニア微粒子T1の代りに、スチレン-ブチルメタクリレート(以下St-BMAと表記)微粒子P3(平均一次粒径450nm)を1.6重量部添加する以外は実施例1と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0080】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0081】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0082】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0083】実施例8

チタニア微粒子T4代りに、PSt微粒子P2(平均一次粒径200nm)を1.6重量部添加する以外は実施例4と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0084】この現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、5万コピーまでかぶり、斑点のない、画像濃度の非常に高い鮮明な画像を終始得ることができた。

【0085】また、5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0086】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べほとんど低下が見られなかった。

【0087】比較例(1)

得られたトナーに対して、シリカ微粒子S1(平均一次粒径16nm)を1.0重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行い、シリカ微粒子の付着凝集体平均径を50nmに調節した。

【0088】このトナーからなる現像剤をU-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、1.5万コピーより出力画像濃度の低下が見られ、画像の解像度も低下した。

【0089】また1.5万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子はほとんど存在していなかった。

【0090】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べ大幅な低下がみられた。

## 【0091】比較例(2)

得られたトナーに対して、チタニア微粒子T1(平均一次粒径50nm)を1.0重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行った。

【0092】このトナーからなる現像剤をU-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、初期から出力画像の濃度は低く、出力画像の解像度も低かった。また、非画像部の汚れも多数見受けられた。

## 【0093】比較例(3)

得られたトナーに対して、チタニア微粒子T1(平均一次粒径50nm)を1.0重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行なった。

【0094】その外添処理トナーに、さらにシリカ微粒子S1(平均一次粒径16nm)を1.0重量部加え、同様に高速攪拌型混合機にて3分間外添処理を行ない、シリカ微粒子S1の付着凝集体平均径を100nmに調節した。

【0095】このトナーからなる現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、2万コピーより出力画像の濃度低下が見られ、画像の解像度も低下した。

【0096】また、2万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子はほとんど存在していなかった。

【0097】さらに、現像剤の帯電量は初期に比べ大幅な低下が見られた。

## 【0098】比較例(4)

得られたトナーに対して、チタニア微粒子T2(平均一次粒径420nm)を2.0重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行なった。

【0099】その外添処理トナーに、さらにシリカ微粒子S3(平均一次粒径7nm)を0.6重量部加え、同様に高速攪拌型混合機にて3分間外添処理を行ない、シリカ微粒子S1の付着凝集体平均径を30nmに調節した。

【0100】このトナーからなる現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、1.2万コピーより出力画像濃度の低下が見られ、また画像の解像度も低下した。その後、リサイクルパイプ内のトナーを取り出して観察したところ、トナーの強固なブロッキングが多数観察された。

【0101】また、1.2万コピー終了時点でトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面に

シリカ微粒子はほとんど存在していなかった。

【0102】さらに、現像剤の帯電量は初期に比べ大幅な低下が見られた。

## 【0103】比較例(5)

得られたトナーに対して、PMMA微粒子P1(平均一次粒径50nm)を0.8重量部加え、高速攪拌型混合機を攪拌羽根周速40m/sに設定して3分間、外添処理を行った。

【0104】このトナーからなる現像剤をU-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、初期から出力画像の濃度は低く、出力画像の解像度も低かった。また、非画像部の汚れも多数見受けられた。

## 【0105】比較例(6)

チタニア微粒子T1代りに、PMMA微粒子P1(平均一次粒径50nm)を0.8重量部添加する以外は比較例3と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0106】このトナーからなる現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、1.8万コピーより出力画像の濃度低下が見られ、画像の解像度も低下した。

【0107】また、1.8万コピー終了時点でリサイクルパイプ内のトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子が数多く存在しているのが認められた。

【0108】さらに、現像剤の帯電量は初期値に比べてほとんど低下が見られなかった。

## 【0109】比較例(7)

チタニア微粒子T2代りに、St-MMA微粒子P3(平均一次粒径450nm)を1.6重量部添加する以外は比較例4と同様に行ない、2成分現像剤を得た。

【0110】このトナーからなる現像剤を、U-Bix5070に搭載して連続コピーを行ったところ、1万コピーより出力画像濃度の低下が見られ、また画像の解像度も低下した。その後、リサイクルパイプ内のトナーを取り出して観察したところ、トナーの強固なブロッキングが多数観察された。

【0111】また、1万コピー終了時点でトナーをサンプリングしSEM観察を行ったところ、トナー表面にシリカ微粒子はほとんど存在していなかった。

【0112】さらに、現像剤の帯電量は初期に比べ大幅な低下が見られた。

【0113】前記実施例及び比較例の諸元及び特性を表1に一括して示した。

## 【0114】

【表1】



13

14

	シリカ微粒子(A)		微粒子(B)		コピー数	画像濃度		帯電量[ $\mu\text{C/g}$ ]	
	付着凝集体 平均粒径[nm]	添加量 [wt%]	一次粒子 平均粒径[nm]	添加量 [wt%]		初期	終了時	初期	終了時
実施例 1	50	1.0	120	1.0	50000	1.40	1.36	-25	-24
実施例 2	50	1.0	210	2.0	50000	1.39	1.34	-23	-23
実施例 3	50	1.0	420	2.0	50000	1.39	1.32	-24	-23
実施例 4	30	0.6	210	2.0	50000	1.38	1.32	-25	-24
実施例 5	50	1.0	130	0.8	50000	1.38	1.35	-28	-25
実施例 6	50	1.0	200	1.6	50000	1.38	1.36	-25	-23
実施例 7	50	1.0	450	1.6	50000	1.35	1.33	-25	-22
実施例 8	30	0.6	200	1.6	50000	1.35	1.32	-27	-23
比較例(1)	50	1.0	-	-	15000	1.38	1.09	-26	-17
比較例(2)	-	-	50	1.0	初期で中止	0.87	-	-18	-
比較例(3)	100	1.0	50	1.0	20000	1.38	1.04	-25	-15
比較例(4)	30	0.6	420	2.0	12000	1.32	0.86	-24	-14
比較例(5)	-	-	50	0.8	初期で中止	0.92	-	-17	-
比較例(6)	100	1.0	50	0.8	18000	1.39	0.98	-27	-15
比較例(7)	30	0.6	450	1.6	10000	1.30	0.81	-25	-16

【0115】

【発明の効果】コピー数が増加しても、外添処理剤の埋没が生じない。また、トナーリサイクルを行なっても外添処理剤の埋没が生じない。

\* 【0116】その結果、良好な流動性と安定した帯電特性が得られ、長期にわたって高画質なコピーが得られる。

\*

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

G03G 9/08

